

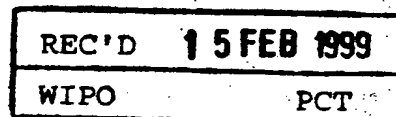
05 FEV. 1999



FR 98/02863

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION



COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 30 DEC. 1998

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS Cédex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04
Télécopie : 01 42 93 59 30

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

DATE DE REMISE DES PIÈCES 13 FEV 1998 N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL 98 01774 - DÉPARTEMENT DE DÉPÔT 28 DATE DE DÉPÔT 13.02.98		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE BUREAU D.A. CASALONGA - JOSSE 8, Avenue Percier 75008 PARIS	
2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle <input checked="" type="checkbox"/> brevet d'invention <input type="checkbox"/> demande divisionnaire <input type="checkbox"/> certificat d'utilité <input type="checkbox"/> transformation d'une demande de brevet européen <input type="checkbox"/> demande initiale <input type="checkbox"/> brevet d'invention <input type="checkbox"/> certificat d'utilité n° Établissement du rapport de recherche <input type="checkbox"/> différé <input checked="" type="checkbox"/> immédiat Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance <input type="checkbox"/> oui <input type="checkbox"/> non		n° du pouvoir permanent références du correspondant téléphone B 97/3347FR/GD/BP/OA 98035	
Titre de l'invention (200 caractères maximum) "Composition cosmétique à base de polyuréthannes associatifs et de polymères anioniques à chaînes grasses"			
3 DEMANDEUR (S) n° SIREN code APE-NAF Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination L'OREAL		Forme juridique Société Anonyme	
Nationalité (s) française Adresse (s) complète (s) 14, rue Royale - 75008 PARIS -		Pays FRANCE	
4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs <input type="checkbox"/> oui <input checked="" type="checkbox"/> non En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre <input type="checkbox"/> Si la réponse est non, fournir une désignation séparée			
5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES <input type="checkbox"/> requise pour la 1ère fois <input type="checkbox"/> requise antérieurement au dépôt : joindre copie de la décision d'admission			
6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE pays d'origine numéro date de dépôt nature de la demande			
7 DIVISIONS antérieures à la présente demande n° date n° date			
8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (nom et qualité du signataire - n° d'inscription) A. CASALONGA (bm 92-10441) Conseil en Propriété Industrielle		SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI	

DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

DIVISION ADMINISTRATIVE DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 Paris Cédex 08
Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

9801774

TITRE DE L'INVENTION :

"Composition cosmétique à base de polyuréthannes associatifs et de polymères anioniques à chaînes grasses"

LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

Société Anonyme dite : L'OREAL

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

Madame Christine DUPUIS

15, rue Seveste

75018 PARIS

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

Paris, le 8 Juillet 1998

A. CASALONGA
(bm 92-10441)

Conseil en Propriété Industrielle

BUREAU D.A. CASALONGA-JOSSE
8, Avenue Percier
75008 PARIS

Composition cosmétique à base de polyuréthannes associatifs et de polymères anioniques à chaînes grasses

La présente invention concerne des compositions cosmétiques contenant un nouveau système épaississant de milieux aqueux à base de polyuréthannes associatifs et de polymères anioniques à chaînes grasses, ainsi que leur utilisation en tant que gels coiffants ou gels de soin capillaires non rincés.

L'épaississement et/ou la gélification des milieux aqueux par des polymères est depuis longtemps un important de sujet de recherche cosmétique. L'obtention d'un effet d'épaississement intéressant par un polymère hydrosoluble suppose généralement une masse molaire élevée et un volume hydrodynamique important. La gélification d'un milieu aqueux est alors considérée comme le résultat d'un réseau polymère tridimensionnel obtenu par réticulation de polymères linéaires ou par copolymérisation de monomères bifonctionnels et polyfonctionnels. L'utilisation de tels polymères de masse molaire très élevée pose cependant un certain nombre de problèmes tels que la texture peu agréable et la difficulté d'étalement des gels obtenus.

Une approche intéressante a consisté à utiliser comme épaississants des polymères capables de s'associer réversiblement entre eux ou avec d'autres molécules ou particules. Cette association physique donne lieu à des systèmes macromoléculaires thixotropes ou rhéofluidifiables, c'est-à-dire des systèmes dont la viscosité dépend des forces de cisaille-

eux ou avec d'autres molécules sont appelés "polymères associatifs". Les forces d'interactions en jeu peuvent être de nature très différente par exemple de nature électrostatique, de type liaisons hydrogène ou des interactions hydrophobes.

5 Un cas particulier de polymères associatifs sont des polymères amphiphiles, c'est-à-dire des polymères comportant une ou plusieurs parties hydrophiles qui les rendent solubles dans l'eau et une ou plusieurs zones hydrophobes par lesquelles les polymères interagissent et se rassemblent entre eux ou avec d'autres molécules.

10

 Il est connu de préparer des compositions capillaires sous forme de gel utilisant, comme système épaississant, de tels polymères amphiphiles associatifs, en conjonction avec des agents tensioactifs. On pense que les propriétés rhéologiques intéressantes des gels ainsi obtenus sont dues
15 à la formation de micelles mixtes contenant les agents tensioactifs et les parties hydrophobes des polymères amphiphiles, ces micelles constituant une multitude de points de réticulation physique.

 Cependant, ces compositions à base de polymères associatifs et
20 d'agents tensioactifs n'ont pas toujours les propriétés cosmétiques souhaitées. Ainsi, la présence d'agents tensioactifs, même en faibles quantités, peut modifier de façon indésirable les propriétés cosmétiques desdites compositions, telles que les propriétés d'application ou de toucher après séchage. Par ailleurs, notamment dans le domaine des gels de coiffage ou
25 de soin non rincés, il est important de pouvoir répartir uniformément le produit sur l'ensemble de la chevelure de manière à éviter les surcharges et les défauts cosmétiques qui en résultent.

 La demande de brevet européen EP-A-0 412 705 décrit des com-
30 positions cosmétiques, en particulier des compositions cosmétiques capillaires, utilisant comme système épaississant des polymères hydrosolubles non ioniques modifiés par introduction de chaînes grasses, en combinaison avec un ou plusieurs polymères hydrosolubles naturels ou syn-
thétiques.

35

La demande de brevet français FR-A-2 733 910 divulgue des compositions pour mousses de coiffage contenant, en combinaison, au moins un polymère anionique et au moins un polyuréthane associatif, l'un au moins de ces deux polymères ayant un pouvoir moussant, de manière à améliorer les propriétés des mousses obtenues.

On a découvert à présent qu'il était possible d'obtenir un bon effet épaississant, voire gélifiant, et des propriétés cosmétiques intéressantes en associant des polyuréthanes amphiphiles associatifs à des polymères anioniques comportant au moins un motif monomère à chaîne grasse.

Le gel obtenu par l'association de ces deux types de polymères a une texture très fondante et est agréable à appliquer. Le toucher final sur cheveux séchés est plus agréable et moins chargé. Le gel a par ailleurs un excellent pouvoir coiffant.

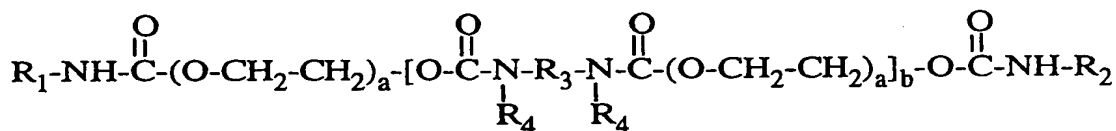
Un objet de la présente invention est donc une composition cosmétique comprenant au moins un polyuréthane non ionique associatif en combinaison avec au moins un polymère anionique comportant au moins un motif monomère à chaîne grasse.

Un autre objet de la présente invention est l'utilisation de la combinaison d'au moins un polyuréthane non ionique associatif et d'au moins un polymère anionique comportant au moins un motif monomère à chaîne grasse en tant que système épaississant pour des compositions cosmétiques.

Un troisième objet de l'invention est un procédé de traitement cosmétique des cheveux utilisant une composition cosmétique obtenue par association d'au moins un polyuréthane associatif non ionique et d'au moins un polymère anionique comportant au moins un motif monomère à

Les compositions cosmétiques conformes à l'invention sont essentiellement caractérisées par le fait qu'elles contiennent, dans un milieu cosmétiquement acceptable,

(A) au moins un polyuréthane associatif non ionique amphiphile correspondant à la formule générale



(I)

dans laquelle

un des résidus R_1 et R_2 représente un groupe alkyle supérieur en C_{8-18} et l'autre un groupe alkyle inférieur en C_{1-6} ,

R_3 représente un radical hydrocarboné en C_{4-36} , de préférence en C_{6-10} ,

R_4 représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_{1-6} , de préférence un atome d'hydrogène,

a varie indépendamment de 90 à 600, et

b vaut de 1 à 4, et

(B) au moins un polymère anionique comportant au moins un motif monomère à chaîne grasse.

On entend par groupe alkyle inférieur en C_{1-6} , selon l'invention, un groupe alkyle à chaîne linéaire ou ramifiée comportant de 1 à 6 atomes de carbone, tel que les radicaux méthyle, éthyle, *n*-propyle, *n*-butyle, *n*-pentyle et *n*-hexyle ainsi que les isomères ramifiés correspondants.

Conformément à l'invention, les groupes alkyle supérieurs en C_{8-18} désignent des groupes alkyle à chaîne linéaire ou ramifiée comportant de 8 à 18 atomes de carbone, tels que les radicaux octyle, nonyle, décyle, undécyle, dodécyle, tridécyle, tétradécyle, pentadécyle, hexadécyle, heptadécyle et octadécyle.

Dans un mode de réalisation préféré, un des radicaux alkyle R_1 et R_2 en $\alpha-\Omega$ représente un groupe octadécyle et l'autre un groupe méthyle.

Les polyuréthannes associatifs utilisés dans les compositions de la présente invention sont utilisés sous forme de solution ou suspension aqueuse contenant éventuellement une certaine quantité d'amidon soluble. Cet amidon peut être n'importe quel amidon extrait de sources naturelles, tel que l'amidon de blé, de maïs, de riz, de pomme de terre etc., et qui a été modifié par voie chimique, enzymatique ou microbiologique de manière à être soluble dans l'eau.

Un polymère préféré est commercialisé par la Société Rohm & Haas sous la dénomination ACRY SOL 46. Il s'agit d'un polyuréthane obtenu par condensation d'hexaméthylènediisocyanate et de polyéthylène-glycol, et portant à ses extrémités respectivement en moyenne un résidu méthyle et un résidu octadécyle. Ce polymère se présente sous forme d'une solution aqueuse à 15 % en poids de matière active polyuréthane contenant, en plus, de 3 - 5 % d'une matrice d'amidon modifié par voie enzymatique.

Les polymères anioniques à chaînes grasses de la présente invention constituant le composant (B) sont en particulier des polymères comportant des motifs dérivés d'acides carboxyliques, d'acides phosphoniques ou d'acides sulfoniques et au moins un motif portant une chaîne grasse.

Les groupements anioniques sont choisis par exemple parmi les groupements dérivés d'acides carboxyliques tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acide itaconique, d'acides sulfoniques tels que l'acide vinylsulfonique, l'acide styrènesulfonique, ou d'acides phosphoniques tels que l'acide vinylphosphonique ou styrène phosphonique.

Les polymères anioniques à chaînes grasses de la présente invention peuvent également contenir un ou plusieurs motifs non ioniques bien connus dans la technique, par exemple des motifs dérivés de monomères vinyliques, acryliques, méthacryliques, styréniques, acryliques ou méthacryliques. On

Les chaînes grasses sont des groupements alkyle en C_{8-22} , linéaires ou ramifiés. Elles peuvent être dérivées de monomères tels que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle en C_{8-22} ou les esters vinyliques d'acides gras supérieurs en C_{8-22} .

5

Les polymères anioniques à chaînes grasses de la présente invention peuvent être préparés par copolymérisation de monomères anioniques et de monomères comportant au moins une chaîne grasse et, éventuellement, de monomères non ioniques. On peut également envisager de les préparer en introduisant les groupements anioniques et les chaînes grasses par greffage ou modification chimique de polymères naturels ou synthétiques

10

On peut citer comme exemples de polymères anioniques préférés de la présente invention, les terpolymères d'acide acrylique, de vinylpyrrolidone et de méthacrylate d'alkyle en C_{8-18} , par exemple de lauryle, tels que celui commercialisé sous la dénomination ACRYLIDONE LM par la société ISP; les terpolymères d'acétate de vinyle, de maléate de monoisobutyle et d'un alcanolate de vinyle en C_{10-20} , par exemple de néodécanoate de vinyle, tels que celui commercialisé sous la dénomination MEYPRO-FIX 509 par la société Rhône Poulenc Surfactants; et les terpolymères d'acétate de vinyle, d'acide crotonique et d'un alcanolate de vinyle en C_{10-20} , par exemple de néodécanoate de vinyle, tels que celui commercialisé sous la dénomination NATIONAL 28-2930 par la société National Starch.

20

25

Selon l'invention, les polyuréthannes associatifs et les polymères à chaînes grasses sont utilisés en des quantités suffisantes pour obtenir un épaississement ou une gélification satisfaisante du milieu aqueux.

30

On recommande notamment une quantité de polyuréthannes associatifs comprise entre 0,1 et 10 % en poids et, de préférence, entre 0,5 et 5 % en poids exprimé en matière active et rapportée au poids total de la composition.

35

Dans les compositions de la présente invention, les polymères anioniques comportant au moins une chaîne grasse sont présents à raison de 0,01 à 10 % en poids, de préférence à raison de 0,1 à 5 % en poids de matière active par rapport au poids total de la composition.

Dans la présente invention, le rapport dudit polyuréthane associatif non ionique (A) de formule (I) audit polymère anionique comportant au moins un motif monomère à chaîne grasse (B) est compris de préférence dans l'intervalle allant de 90/10 à 10/90.

5

Le milieu cosmétiquement acceptable est constitué de préférence d'eau et peut contenir en outre des solvants cosmétiquement acceptables, par exemple des monoalcools inférieurs tels que l'éthanol ou l'isopropanol, des glycols tels que le diéthylèneglycol, des éthers de glycols tels que les alkyl-éthers d'éthylèneglycol ou de diéthylèneglycol, ou encore des esters d'acides gras, tous ces solvants étant utilisés seuls ou sous forme de mélange.

10

Les gels coiffants ou de soins peuvent contenir en outre un ou plusieurs additifs utilisés habituellement dans de telles compositions capillaires. On peut citer à titre d'exemple les parfums, colorants, conservateurs, filtres solaires, vitamines, agents régulateurs de pH etc. Il est bien entendu que le choix de ces composés doit tenir compte d'éventuelles interactions avec le système épaississant. L'homme du métier veillera à ce que l'adjonction de ces additifs n'aura pas d'influence défavorable sur les propriétés avantageuses des compositions obtenues grâce à la présente invention.

20

Un procédé de traitement cosmétique des cheveux préféré, selon l'invention, consiste à appliquer et à répartir de façon homogène les compositions décrites ci-dessus sur les cheveux et à sécher les cheveux ainsi traités sans les rincer.

25

Les exemples suivants sont destinés à illustrer l'invention sans

caractère limitatif

Exemple 1

On prépare les compositions aqueuses suivantes :

	composition A	composition B
5	ACRYSOL 46 NATIONAL 28-2930 2-amino-2-méthyl-1-propanol eau	2 - - qsp neutralisation quantité suffisante pour 100 g
10	consistance de la composition	solution liquide
	gel	

L'ACRYSOL 46, produit commercialisé par la société Rohm et Haas, est un polyuréthane obtenu par condensation d'hexaméthylènedi-
isocyanate et de polyéthylèneglycol, et portant à ses extrémités respective-
ment en moyenne un résidu méthyle et un résidu octadécyle. La résine
NATIONAL 28-2930, commercialisée par la société National Starch, est
un terpolymère anionique obtenu par copolymérisation d'acétate de vinyle,
d'acide crotonique et de néodécanoate de vinyle.

Cet exemple montre que l'association du polyuréthane associa-
tif préféré de la présente invention (ACRYSOL 46) et d'un polymère anio-
nique à chaînes grasses (NATIONAL 28 2930) permet d'obtenir un gel
ayant d'excellentes propriétés cosmétiques. Les cheveux traités avec cette
composition A sont faciles à démêler, souples et lisses au toucher.

On peut noter que l'ACRYSOL 46 *seul* (composition B) ne
conduit à aucun effet épaississant notable et encore moins à une gélifica-
tion.

La composition A présente également l'avantage d'être fondante
et non grasse et de ne pas poisser.

Exemple 2

On a préparé un gel de soin ayant la composition suivante :

ACRYSOL 46	2 % de matière active
ACRYLIDONE LM*	1 % de matière active
2-amino-2-méthyl-1-propanol	q.s. p. neutralisation
parfum, colorant, conservateur et	
eau déminéralisée	q. s. p. 100 g

* L'ACRYLIDONE LM est un terpolymère anionique obtenu par copolymérisation d'acide acrylique, de vinylpyrrolidone et de méthacrylate de lauryle (68/23/9 %), commercialisé par la société I.S.P.

Exemple 3

On a préparé un gel de soin ayant la composition suivante :

ACRYSOL 46	2 % de matière active
ACRYLIDONE LM	2 % de matière active
2-amino-2-méthyl-1-propanol	q.s. p. neutralisation
parfum, colorant, conservateur et	
eau déminéralisée	q. s. p. 100 g

Exemple 4

On a préparé un gel de soin ayant la composition suivante :

ACRYSOL 46	3 % de matière active
MEYPRO-FIX 509*	2 % de matière active
2-amino-2-méthyl-1-propanol	q.s. p. neutralisation
parfum, colorant, conservateur et	
eau déminéralisée	q. s. p. 100 g

*Le MEYPRO-FIX 509 est un terpolymère anionique d'acétate de vinyle, de maléate de monoisobutyle et de néodécanoate de vinyle, commercialisé par la société Rhône Poulenc Surfactants.

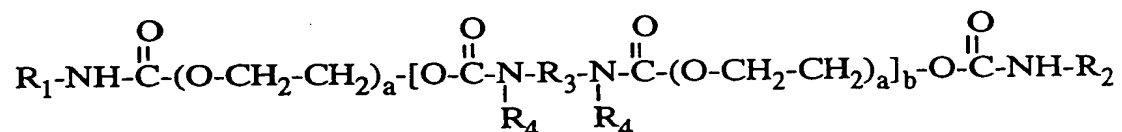
Il est bien entendu que la description qui précède n'a été donnée qu'à titre purement illustratif et non limitatif et que des variantes ou des modifications peuvent y être apportées dans le cadre de la présente invention.

REVENDICATIONS

1. Composition cosmétique caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu cosmétiquement acceptable,

(A) au moins un polyuréthane associatif non ionique amphiphile correspondant à la formule générale

5



10

(I)

dans laquelle

un des résidus R_1 et R_2 représente un groupe alkyle supérieur en C_{8-18} et l'autre un groupe alkyle inférieur en C_{1-6} ,

R_3 représente un radical hydrocarboné en C_{4-36} , de préférence en C_{6-10} ,

15 R_4 représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_{1-6} , de préférence un atome d'hydrogène,

a varie indépendamment de 90 à 600, et

b vaut de 1 à 4, et

20

(B) au moins un polymère anionique comportant au moins un motif dérivé d'un monomère à chaîne grasse.

2. Composition cosmétique selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composant (A) est un polyuréthane associatif non ionique dans lequel en moyenne un des radicaux R_1 et R_2 en $\alpha-\Omega$ représente un groupe octadécyle et l'autre un groupe méthyle.

25

3. Composition cosmétique selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que le composant (A) se présente sous forme d'une solution ou suspension dans l'eau contenant également de l'amidon soluble modifié par voie chimique, enzymatique ou microbiologique.

30

4. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que les polymères constituant le composant (B) comportent des motifs dérivés d'acides carboxyliques, d'acides phosphoniques ou d'acides sulfoniques et au moins un motif portant une chaîne grasse.

5. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce que les groupements anioniques sont choisis parmi les groupements dérivés d'acides carboxyliques tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acide itaconique, les groupements dérivés d'acides sulfoniques tels que l'acide vinylsulfo-
5 que, l'acide styrènesulfonique, et les groupements dérivés d'acides phosphoniques tels que l'acide vinylphosphonique ou styrènephosphonique.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 caractérisée en ce que les motifs comportant une chaîne grasse sont dérivés
10 de monomères comportant au moins une chaîne alkyle en C_{8-22} , linéaire ou ramifiée.

7. Composition selon la revendication 6 caractérisée par le fait que ledit monomère portant au moins une chaîne alkyle est choisi parmi les acrylates ou méthacrylates d'alkyle en C_{8-22} ou les esters vinyliques d'acides gras supérieurs en C_{8-22} .
15

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que lesdits polymères anioniques à chaînes grasses contiennent également des motifs non ioniques.

9. Composition selon la revendication 8, caractérisée en ce que lesdits motifs non ioniques sont dérivés de monomères vinyliques, oléfiniques, styréniques, acryliques ou méthacryliques.
20

10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée en ce qu'elle contient le composant (A) à raison de 0,1 à 10 % en poids et, de préférence de 0,5 à 5 % en poids, exprimé en matière active rapportée au poids total de la composition.
25

11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce qu'elle contient le composant (B) à raison de 0,01 à 10 % en poids, de préférence à raison de 0,1 à 5 % en poids de matière active par rapport au poids total de la composition.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 caractérisée par le fait que le rapport en poids dudit polyuréthane associatif non ionique de formule (I) audit polymère anionique comportant au moins un motif monomère à chaîne grasse est compris dans l'intervalle allant de 90/10 à 10/90.
30

13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à
35

12, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme d'un gel de coiffage ou d'un gel de soin capillaire non rincé.

5 14. Utilisation de l'association d'un polyuréthane associatif non ionique de formule (I) et d'un polymère anionique comportant au moins une chaîne grasse, en tant que système épaississant d'une composition cosmétique.

10 15. Procédé de traitement cosmétique des cheveux, caractérisé par le fait que l'on applique sur les cheveux la composition définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 et en ce que l'on sèche les cheveux ainsi traités sans les rincer.